

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-092118

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/004

C09D 5/24

G03F 7/027

G03F 7/028

H05K 1/09

(21)Application number : 11-264767 (71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1999 (72)Inventor : TOWATA SHUICHI
KUBOTA MASAHIRO
INAMI MICHIAKI

(54) PHOTSENSITIVE PASTE AND ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive paste containing a high proportion of an inorganic powder of a small particle diameter, capable of sufficiently curing a photosensitive resin component because of a low light transmittance within the paste and easily forming a fine pattern.

SOLUTION: In a photosensitive paste containing an inorganic powder, a photosensitive resin component and a photopolymerization initiator, an internal curing type photopolymerization initiator and a surface curing type photopolymerization initiator are used in combination as the photopolymerization initiator so as to attain sufficient curing even in a part with a low light transmittance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive paste characterized by said photopolymerization initiator consisting of an internal hardening mold photopolymerization initiator and a hard facing mold photopolymerization initiator in the photosensitive paste containing inorganic powder, a photopolymer component, and a photopolymerization initiator.

[Claim 2] Said photopolymer component is a photosensitive paste containing photosensitive polymer or oligomer, and a photosensitive monomer according to claim 1.

[Claim 3] For said photosensitive monomer, said photosensitive polymer or oligomer is a photosensitive paste containing an optical radical polymerization nature monomer according to claim 2 including an acrylic copolymer.

[Claim 4] Said photopolymerization initiator is a photosensitive paste according to claim 1 to 3 included 0.1 to 5% of the weight to the photosensitive paste whole quantity.

[Claim 5] The photosensitive paste according to claim 1 to 4 whose rate of said internal hardening mold photopolymerization initiator is 10 - 90 % of the weight in said photopolymerization initiator.

[Claim 6] Said inorganic powder is a photosensitive paste containing conductive powder according to claim 1 to 5.

[Claim 7] Said conductive powder is a photosensitive paste according to claim 6 which is the powder containing at least one sort chosen from Ag, Au, Pt, Pd, Cu, nickel, W, aluminum, and Mo.

[Claim 8] Said inorganic powder is a photosensitive paste containing insulating powder according to claim 1 to 7.

[Claim 9] Said insulating powder is a photosensitive paste containing glass powder and/or ceramic powder according to claim 8.

[Claim 10] Electronic parts equipped with the functional material film by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with a photosensitive paste according to claim 1 to 9.

[Claim 11] the conductor by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with a photosensitive paste according to claim 6 or 7 -- electronic parts equipped with the film.

[Claim 12] Electronic parts equipped with the insulator film by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with a photosensitive paste according to claim 8 or 9.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electronic parts manufactured using a photosensitive paste and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] wiring formed in relation to a substrate since the RF circuit with which these electronic equipment is equipped is constituted with the densification and high-speed-signal-izing of RF electronic equipment -- it is called for that a conductor is detailed and that it is a thick film.

[0003] In order to form conventionally the thick-film-conductor film which gives wiring on a substrate, while producing the conductive paste which mixed conductive powder to the organic binder, and the desired pattern's giving this on the substrate by screen-stencil, performing baking after that and it removing an organic binder, making an electric conduction component sinter was performed.

[0004] However, it was difficult for the pattern version precision to be comparatively bad, for example, to form a detailed pattern with a width of face of 100 micrometers or less in screen printing.

[0005] then, the photosensitive paste which mixed conductive powder to the photopolymer constituent as obtaining in screen-stencil was indicated by JP,54-121967,A, JP,54-13591,A, and JP,59-143149,A as an approach of obtaining the difficult detailed pattern -- using -- this -- a photolithography technique -- applying -- the conductor of a detailed pattern -- the approach of forming the film on a substrate is proposed.

[0006] As a photopolymer constituent which constitutes a paste component in such a photosensitive paste Well-known photopolymerization nature or an optical denaturation compound can be used from the former. For example (1) Mixture of the monomer or oligomer which has reactant functional groups, such as a partial saturation radical, and photopolymerization initiators, such as an aromatic series carbonyl compound, (2) The mixture of addition polymerization nature compounds, such as the so-called diazo resin, such as a condensation product of aromatic series screw azide and formaldehyde, and (3) epoxy compounds, and photo-oxide generating agents, such as diaryl iodonium salt, (4) naphthoquinonediazide system compound, etc. can be used. Among these, especially a desirable thing is the mixture of the monomer and optical radical generating agents, such as an aromatic series carbonyl compound, which have

reactant functional groups, such as (1) partial-saturation radical.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned photosensitive paste, although a photopolymer constituent contains a photopolymerization initiator, the hard facing mold photopolymerization initiator is used as this photopolymerization initiator. Although the activity of a radical will fall for the oxygen which exists in a paste film front face and the polymerization of a monomer will stop being able to go on easily if an internal hardening mold photopolymerization initiator is used, in a hard facing mold photopolymerization initiator, it is for being hard to receive such oxygen inhibition.

[0008] however, the conductor which has high electrical conductivity by the above-mentioned approach -- in order to obtain the film, the content rate of the conductive powder which needs to prevent defects accompanying the volumetric shrinkage at the time of baking, such as an open circuit and crack initiation, therefore is mixed during a photosensitive paste must be made high.

[0009] However, when the content rate of conductive powder becomes high, there is a problem that the permeability of the light inside the photosensitive paste film becomes low, and hardening of the photosensitive paste added as a photopolymerization initiator tends to become inadequate about a hard facing mold photopolymerization initiator, therefore pattern formation becomes difficult.

[0010] Moreover, in order to obtain a detailed pattern, it is necessary to make small particle size of the conductive powder contained during a photosensitive paste but, and as well as the case where it mentions above when the particle size of conductive powder becomes small in this way, the permeability of the light inside the paste film becomes low, and there is a problem that hardening of a photosensitive paste tends to become inadequate, therefore pattern formation becomes difficult.

[0011] Although the above explanation described the technical problem about the photosensitive paste which contains conductive powder as inorganic powder, the same technical problem is encountered also about the photosensitive paste

which contains insulating powder as inorganic powder.

[0012] Then, the purpose of this invention is that fully tend to stiffen a photopolymer component, therefore detailed pattern formation tends to offer an easy photosensitive paste, even if the content rate of inorganic powder is high, the particle size of inorganic powder is small, therefore the permeability of the light in the interior is low.

[0013]

[Means for Solving the Problem] This artificer used to come to make a header and this invention for the ability of sufficient hardening to be attained also in the low part of light transmission nature by using as a photopolymerization initiator under photosensitive paste combining an internal hardening mold photopolymerization initiator and a hard facing mold photopolymerization initiator, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0014] That is, in order that this invention may be first turned to the photosensitive paste containing inorganic powder, a photopolymer component, and a photopolymerization initiator and may solve the above-mentioned technical problem, it is characterized by using together an internal hardening mold photopolymerization initiator and a hard facing mold photopolymerization initiator as a photopolymerization initiator.

[0015] The capacity which may absorb the long wavelength region in the ultraviolet area or visible region which cleft by the exposure of an activity energy line, consequently it had before cleavage with an internal hardening mold photopolymerization initiator disappears, and absorption by this short-wavelength-izes. The sake, That by which the activity energy line required for cleavage was absorbed in the field near a monomer front face in front of cleavage The thing of a photopolymerization initiator which the initiator which can penetrate now even inside a monomer, without being absorbed by cleavage, consequently exists in the interior of a monomer becomes [thing] easy to cleave, and is easy to produce hardening inside a monomer is said. Generally, it is

before and after cleavage in this way, and it is called if a difference's arising in absorption and the breaching effectiveness are shown.

[0016] On the other hand, since a hard facing mold photopolymerization initiator does not not much have a difference in the absorption region before and behind cleavage, an activity energy line is absorbed in the field near a monomer front face, and it cannot arrive even at the interior of a monomer easily, and means the thing of a photopolymerization initiator which is easy to produce hardening on the front face of a monomer.

[0017] Thus, since according to the photosensitive paste concerning this invention the property of an internal hardening mold photopolymerization initiator can be used and the light transmission nature inside a paste can be raised, the photopolymer component inside the low paste of light transmission nature can be easily stiffened by combining this and a hard facing mold photopolymerization initiator.

[0018] In addition, since an internal hardening mold photopolymerization initiator receives oxygen inhibition in a front face as mentioned above, if only an internal hardening mold photopolymerization initiator is used, it will not harden on a paste front face. A paste front face and the interior can be made hardened like this invention by using together an internal hardening mold photopolymerization initiator with a hard facing mold photopolymerization initiator.

[0019] In the photosensitive paste concerning this invention, a photopolymer component contains photosensitive polymer or oligomer, and a photosensitive monomer in the more concrete embodiment. Moreover, more specifically, in above-mentioned photosensitive polymer or oligomer, a photosensitive monomer contains an optical radical polymerization nature monomer including an acrylic copolymer.

[0020] Moreover, as for a photopolymerization initiator, in the photosensitive paste concerning this invention, it is desirable to contain 0.1 to 5% of the weight to the photosensitive paste whole quantity.

[0021] Moreover, in a photopolymerization initiator, it is desirable that the rate of

an internal hardening mold photopolymerization initiator is 10 - 90 % of the weight.

[0022] Moreover, in the photosensitive paste concerning this invention, even if conductive powder like the powder containing at least one sort as which inorganic powder is chosen from Ag, Au, Pt, Pd, Cu, nickel, W, aluminum, and Mo according to that application is included, insulating powder like glass powder and/or ceramic powder may be included, for example. Furthermore, the both sides of conductive powder and insulating powder may be included as inorganic powder.

[0023] This invention is turned also to electronic parts equipped with the functional material film by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with the above photosensitive pastes again.

[0024] the conductor with which the above-mentioned functional material film contains conductive powder in such electronic parts -- the conductor by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with the photosensitive ** paste -- even if it is the film, you may be the insulator film by which patterning was carried out using the photolithography technique in the paste film formed with the photosensitive paste for insulators containing insulating powder.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The photosensitive paste concerning this invention is advantageously used, in order to form on a substrate the film which has a detailed pattern for example, using a photolithography technique. It is given and, more specifically, a photosensitive paste is dried so that the paste film may be formed on a substrate by the well-known film formation approaches, such as screen-stencil, a spin coat, or a doctor blade. Subsequently, if negatives are developed with a sodium-carbonate water solution after letting the mask which has a desired pattern pass and exposing this paste film for example, the pattern film which has a desired pattern will be formed. Baking processing of this pattern

film is carried out if needed.

[0026] The photosensitive paste concerning this invention contains inorganic powder, a photopolymer component, and the photopolymerization initiator that consists of an internal hardening mold photopolymerization initiator and a hard facing mold photopolymerization initiator. Although well-known photopolymerization nature or an optical denaturation compound can be used from the former mentioned above as a photopolymer constituent which consists of an above-mentioned photopolymer component and an above-mentioned photopolymerization initiator, a photopolymer component is preferably constituted with photosensitive polymer or oligomer, and a photosensitive monomer.

[0027] This acrylic copolymer can be manufactured including the acrylic copolymer with which especially being used suitably has a carboxyl group in a side chain as photosensitive polymer or oligomer by carrying out copolymerization of unsaturated carboxylic acid and the ethylene nature unsaturated compound.

[0028] As unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, these anhydrides, etc. are mentioned. On the other hand, as an ethylene nature unsaturated compound, fumaric-acid ester, such as methacrylic ester, such as acrylic ester, such as a methyl acrylate and an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, and ethyl methacrylate, and fumaric-acid monoethyl, etc. is mentioned. Moreover, oxidation treatment may be performed to the copolymer which was made to carry out copolymerization of these compounds, and was obtained, and an unsaturated bond may be introduced.

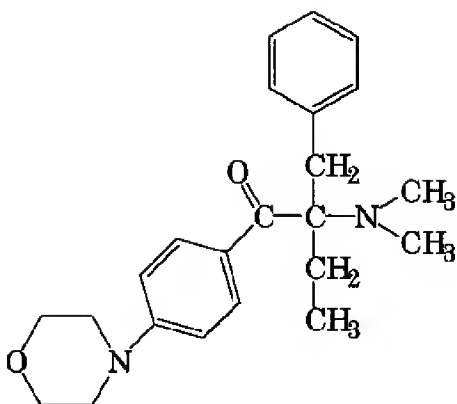
[0029] Moreover, being used suitably as a photosensitive monomer It is a thing containing the optical radical polymerization nature monomer which has reactant functional groups, such as a partial saturation radical. For example A hexandiol thoria chestnut rate, a tripropylene glycol thoria chestnut rate, Trimethylolpropane triacrylate, stearylacrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, laurylacrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, Isodecyl acrylate, iso octyl acrylate, tridecyl acrylate, Caprolactone

acrylate, ethoxylation nonyl phenol acrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, ethoxylation bisphenol A diacrylate, Propoxy-ized neopentyl glycol diacrylate, a tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate thoria chestnut rate, Ethoxylation trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Propoxy-ized trimethylolpropane triacrylate, a propoxy-ized glyceryl thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, Dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate, ethoxylation pentaerythritol tetraacrylate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Ethylene glycol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, 1, 9-nonane diol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, Ethoxylation bisphenol A dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Ethoxylation isocyanuric acid diacrylate, ethoxylation PARAKU mill phenol acrylate, Ethylhexyl carbitol acrylate, an N-vinyl-2-pyrrolidone, Isobornyl acrylate, polypropylene-glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. are mentioned.

[0030] Moreover, as a typical internal hardening mold photopolymerization initiator which can be suitably used in this invention, it is 2-benzyl-2-dimethylamino -1 shown with the following structure expression (1). -(4-morpholino phenyl)- Butanone -1 is mentioned.

[0031]

[Formula 1]



..... (1)

[0032] If the suitable internal hardening mold photopolymerization initiator for others is shown concretely, the following compounds can be mentioned, for example.

(1) Bis(2, 6-dimethoxybenzoyl)-2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide and (2) screw (2, 6-dimethylbenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide, (3) bis(2, 4, 6-trimethyl benzoyl)-2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide and (4) screw (2, 6-dichlorobenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide.

[0033] On the other hand, generally, a hard facing mold photopolymerization initiator can be divided roughly, and can be classified into a self-cleavage mold and a hydrogen length cutting die.

[0034] As a hydrogen length cutting die, when benzophenone, 2, and 4-dimethyl thioxan ton etc. is used, it is usually used together with a photosensitizer. As this photosensitizer, generally an amine compound is used and, specifically, triethanolamine, methyldiethanolamine, etc. are mentioned.

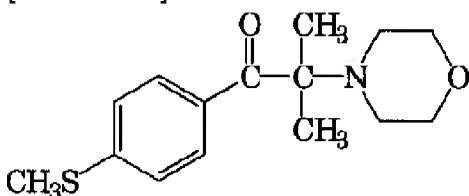
[0035] However, since initial coloring of a polymer becomes large when these amines compound is used, it is desirable to rather use the photopolymerization initiator of a self-cleavage mold. As a photopolymerization initiator of a self-cleavage mold, there are an acetophenone system photopolymerization initiator, an alpha-dicarbonyl system photopolymerization initiator, etc., and these are more suitable in respect of the transparent and colorless nature of a hardening

object.

[0036] As mentioned above, as a hard-facing mold photopolymerization initiator used suitably, the 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON shown with the following structure expression (2) is mentioned.

[0037]

[Formula 2]



..... (2)

[0038] In addition, it is as follows when the hard facing mold photopolymerization initiator which can be suitably used in this invention is illustrated concretely.

Acetophenone system photopolymerization initiator: (1)2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, (2)1-phenyl-2-hydroxy-isobutane-1-ON, (3)1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, (4)1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON.

alpha-dicarbonyl system photopolymerization initiator: (1) 1, 2-bibenzyl dione, and (2) methylphenylglyoxylate.

[0039] In addition, these hard facing mold polymerization initiators are independent, or can use two or more sorts for coincidence.

[0040] It is desirable to consider as 0.1 - 5 % of the weight to the photosensitive paste whole quantity as an addition of a photopolymerization initiator including the both sides of an internal hardening mold which was mentioned above, and a hard facing mold, and it is 0.2 - 3 % of the weight more preferably. It is because hardenability will become large too much and it will become difficult to obtain a detailed pattern, if it is easy to become inadequate hardening according to [that it is less than 0.1 % of the weight] light and it exceeds 5 % of the weight.

[0041] Moreover, about the rate of the internal hardening mold photopolymerization initiator and hard facing mold photopolymerization initiator in

a photopolymerization initiator, it is desirable that the former is 10 - 90 % of the weight, and it is 20 - 85 % of the weight more preferably. It is because hard facing is inadequate, so pattern formation will become difficult if the cross-section configuration of the pattern film tends to become a reverse trapezoid for it to be less than 10 % of the weight since hardening is inadequate, and it exceeds 90 % of the weight.

[0042] Even if conductive powder is used as inorganic powder according to the application of a photosensitive paste and insulating powder is used, these both sides may be used.

[0043] As conductive powder, one sort, such as Ag powder, Au powder, Pt powder, Pd powder, Cu powder, nickel powder, W powder, aluminum powder, and Mo powder, or two sorts or more can be used, for example. Moreover, the alloyed powder may be used.

[0044] Moreover, although conductive powder may have which configurations, such as the shape of a globular shape, tabular, massive, and a rod, there is no condensation, and it is 0.5-5 micrometers preferably [it is desirable that dispersibility is good and / the mean particle diameter / being referred to as 0.05-10 micrometers], and more preferably. the mean particle diameter of conductive powder is less than 0.05 micrometers -- the cohesive force of a particle -- large -- a conductor with good dispersibility -- it is because it is difficult for the photosensitive ** paste to be hard to be obtained, and to obtain a detailed circuit pattern on the other hand if the mean particle diameter of conductive powder exceeds 10 micrometers.

[0045] Moreover, in a photosensitive paste, the content rate of conductive powder has 60 - 90 desirable % of the weight, and it is 65 - 85 % of the weight more preferably. It is difficult to be easy to produce the open circuit and crack at the time of baking of conductive powder according that a content rate is less than 60 % of the weight to contraction, and to obtain a proper ** pattern, and on the other hand, when the content rate of conductive powder exceeds 90 % of the weight, it is because the amounts of photopolymer components run short and

sufficient hardening is hard to be obtained.

[0046] Moreover, in the photosensitive paste concerning this invention, as inorganic powder, when insulating powder is used, glass powder and/or ceramic powder can be advantageously used as insulating powder. As glass powder, glass powder with well-known way silicic acid system glass powder etc. can be used, and the well-known ceramic powder of glass ceramics, a glass multicomputer system, and non-textile glass yarn can be used as ceramic powder.

[0047] As glass powder, more specifically A $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ system, a $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ system, $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ A system, a $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ system, a $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system, $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ A system and $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ A system and $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ A system and $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ A system and $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Glass powder, such as a system, can be used.

[0048] Moreover, the oxide of at least one sort of metals chosen from the group which consists of aluminum, Ag, Cu, nickel, Ti, Ba, Pb, Zr, Mn, Cr, Sr, Fe, Y, Nb, La, Si, Zn, and Ru, for example as ceramic powder, boride, a nitride, silicide, etc. can be used.

[0049] Like the case of the conductive powder which mentioned these insulating powder above, although you may have which configurations, such as the shape of a globular shape, tabular, massive, and a rod, there is no condensation, it is desirable that dispersibility is good, therefore, as for mean particle diameter, it is desirable to be referred to as 0.1-10 micrometers.

[0050] Moreover, when a photosensitive paste is used as a paste for forming an insulator including glass powder which was mentioned above, the content rate of this glass powder has 40 - 80 desirable % of the weight. It is because a detailed pattern will be hard to be obtained by dispersion of the light by glass powder if the content rate of glass powder causes the insulating fall of the insulator film after baking as it is less than 40 % of the weight, it tends to become poor and, on the other hand, exceeds 80 % of the weight.

[0051] moreover, the thing used as a paste for a photosensitive paste to form a

conductor including conductive powder which was mentioned above -- it is -- such a conductor -- when insulating powder is further added by the photosensitive ** paste, such a content rate of insulating powder has 0.1 - 10 desirable % of the weight. It is because the conductive fall of the pattern film after baking and the fall of soldering nature will be caused if junction nature with a substrate is low in the content rate of insulating powder being less than 0.1 % of the weight, it is difficult to obtain a good pattern and it, on the other hand, exceeds 10 % of the weight.

[0052] In the photosensitive paste concerning this invention, preservation stabilizers, such as polymerization inhibitor, an antioxidant, a color, a pigment, a defoaming agent, a surfactant, etc. can be added further suitably if needed.

[0053] Below, the photosensitive paste concerning this invention is more concretely explained based on an example.

[0054] Each photosensitive paste as examples 1-6 of a comparison which separates from the examples 1-9 which are within the limits of this invention, and the range of this invention was produced.

[0055] In a detail, more each photosensitive paste concerning an example While inorganic powder, an acrylic copolymer, and an optical radical polymerization nature monomer are included As a photopolymerization initiator, each photosensitive paste concerning the example of a comparison, including the both sides of an internal hardening mold photopolymerization initiator and a hard facing mold photopolymerization initiator While inorganic powder, an acrylic copolymer, and an optical radical polymerization nature monomer are included, either a hard facing mold photopolymerization initiator and an internal hardening mold photopolymerization initiator are included as a photopolymerization initiator.

[0056] Moreover, more specifically, they are Ag powder which has predetermined mean particle diameter as inorganic powder in these examples and the example of a comparison, respectively, AgPt powder, and SiO₂-PbO-B₂O₃. System glass powder and aluminum₂O₃ powder (alumina) were used suitably, respectively.

[0057] Moreover, similarly in each of an example and the example of a

comparison, trimethylolpropane triacrylate was used as an optical radical polymerization nature monomer, using a methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer as an acrylic copolymer which constitutes a photopolymer component. [0058] Moreover, it sets to each of an example and is 2-benzyl-2-dimethylamino - 1 as an internal hardening mold photopolymerization initiator. -(4-morpholino phenyl)- Butanone -1 was used. Moreover, it is this 2-benzyl-2-dimethylamino -1 that contains an internal hardening mold photopolymerization initiator as a photopolymerization initiator in the example of a comparison. -(4-morpholino phenyl)- Butanone -1 was used.

[0059] Moreover, in each of an example, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON and 2, and 4-diethyl thioxan ton was used as a hard-facing mold photopolymerization initiator, respectively. Moreover, in the example of a comparison, these 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON and 2, and 4-diethyl thioxan ton was used for what contains a hard-facing mold photopolymerization initiator as a photopolymerization initiator, respectively.

[0060] And after fully mixing these inorganic powder, an acrylic copolymer, an optical radical polymerization nature monomer, an internal hardening mold polymerization initiator, and a hard-facing mold polymerization initiator by each following presentation ratios with the ethyl carbitol acetate as an organic solvent, each photosensitive paste by examples 1-9 and the examples 1-5 of a comparison was produced by kneading with 3 rolls.

[0061]

[Example 1]

- Ag powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 75 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 4.5 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 5.2 % of the weight and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone - 1 0.14 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 1.0 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.26 % of the weight and

ethyl carbitol acetate 13.9 % of the weight [0062]

[Example 2]

- AgPt powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 65 % of
the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 %
of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight
and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -
1 0.41 % of the weight and 2-methyl -1-[4-
(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON
1.3 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.33 % of the weight and
ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0063]

[Example 3]

- Ag powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 85 % of
the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 2.7 %
of the weight and trimethylolpropane triacrylate 3.2 % of the weight
and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -
1 0.19 % of the weight and 2-methyl -1-[4-
(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON
0.46 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.11 % of the weight and
ethyl carbitol acetate 8.34 % of the weight [0064]

[Example 4]

- Ag powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 65 % of
the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 %
of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight
and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -
1 0.61 % of the weight and 2-methyl -1-[4-
(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON
1.14 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.29 % of the weight and
ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0065]

[Example 5]

- Ag powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 85 % of

the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 2.7 %
of the weight and trimethylolpropane triacrylate 3.2 % of the weight
and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -
1 0.38 % of the weight and 2-methyl -1-[4-
(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON
0.3 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.08 % of the weight and
ethyl carbitol acetate 8.34 % of the weight [0066]

[Example 6]

- Ag powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 80 % of
the weight and SiO₂-PbO-B₂O₃ System glass powder (mean particle diameter:
3.0 micrometers) 5.0 % of the weight and
methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 2.7 % of the weight
and trimethylolpropane triacrylate 3.2 % of the weight and 2-benzyl-2-
dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -1
0.49 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-
morpholinopropane-1-ON 0.2 % of the weight, 2 and
4-diethyl thioxan ton 0.07 % of the weight and ethyl carbitol
acetate 8.34 % of the weight [0067]

[Example 7]

- Ag powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 74 % of
the weight and aluminum 2O₃ Powder (mean particle diameter: 3.0
micrometers) 1.0 % of the weight and methyl-methacrylate-
methacrylic-acid copolymer 4.5 % of the weight and trimethylolpropane
triacrylate 5.2 % of the weight and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-
morpholino phenyl)-butanone -1 1.12 % of the
weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-
ON 0.22 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan
ton 0.06 % of the weight and ethyl carbitol acetate 13.9 % of the
weight [0068]

[Example 8]

- SiO₂-PbO-B₂O₃ System glass powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 65 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -1 1.73 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 0.25 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.06 % of the weight and ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0069]

[Example 9]

- aluminum B₂O₃ Powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 65 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone -1 1.84 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 0.16 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.04 % of the weight and ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0070]

[The example 1 of a comparison]

- Ag powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 75 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 4.5 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 5.2 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 1.1 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.3 % of the weight and ethyl carbitol acetate 13.9 % of the weight [0071]

[The example 2 of a comparison]

- AgPt powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 65 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight

and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 1.6 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.44 % of the weight and ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0072]

[The example 3 of a comparison]

- Ag powder (mean particle diameter: 0.6 micrometers) 85 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 2.7 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 3.2 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 0.6 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.16 % of the weight and ethyl carbitol acetate 8.34 % of the weight [0073]

[The example 4 of a comparison]

- Ag powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 70 % of the weight and SiO₂-PbO-B₂O₃ System glass powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 5.0 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 4.5 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 5.2 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 1.1 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.3 % of the weight and ethyl carbitol acetate 13.9 % of the weight [0074]

[The example 5 of a comparison]

- SiO₂-PbO-B₂O₃ System glass powder (mean particle diameter: 1.0 micrometers) 65 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 6.3 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 7.2 % of the weight and 2-methyl -1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON 1.6 % of the weight, 2 and 4-diethyl thioxan ton 0.44 % of the weight and ethyl carbitol acetate 19.46 % of the weight [0075]

[The example 6 of a comparison]

- Ag powder (mean particle diameter: 3.0 micrometers) 75 % of the weight and methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer 4.5 % of the weight and trimethylolpropane triacrylate 5.2 % of the weight and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-butanone - 1 1.4 % of the weight and ethyl carbitol acetate Are contained in each of 13.9% of the weight or more of the examples 1-9, and the examples 1-6 of a comparison. The class of conductive powder and/or insulating powder and the content rate, the content rate of an internal hardening mold photopolymerization initiator, and the content rate of a hard facing mold photopolymerization initiator are shown in the following table 1 so that it can look through.

[0076]

[Table 1]

	導電性粉末		絶縁性粉末		光重合開始剤	
	種類	含有割合 (重量%)	種類	含有割合 (重量%)	内部硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	表面硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)
実施例 1	Ag	75	なし	0	0.14	1.26
実施例 2	AgPt	65	なし	0	0.41	1.63
実施例 3	Ag	85	なし	0	0.19	0.57
実施例 4	Ag	65	なし	0	0.61	1.43
実施例 5	Ag	85	なし	0	0.38	0.38
実施例 6	Ag	80	ガラス	5	0.49	0.27
実施例 7	Ag	74	アルミナ	1	1.12	0.28
実施例 8	なし	0	ガラス	65	1.73	0.31
実施例 9	なし	0	アルミナ	65	1.84	0.20
比較例 1	Ag	75	なし	0	0	1.4
比較例 2	AgPt	65	なし	0	0	2.04
比較例 3	Ag	85	なし	0	0	0.76
比較例 4	Ag	70	ガラス	5	0	1.4
比較例 5	なし	0	ガラス	65	0	2.04
比較例 6	Ag	75	なし	0	1.4	0

[0077] Subsequently, screen-stencil gave the photosensitive paste concerning each of examples 1-9 and the examples 1-6 of a comparison on the alumina

substrate, subsequently it was dried at 90 degrees C for 1 hour, and the paste film with a thickness of 20 micrometers was formed. Next, it let the mask pass on this paste film, and after carrying out exposure processing of the paste film by irradiating two times, development according the beam of light of an ultrahigh pressure mercury lamp to the 0.5 % of the weight water solution of 1000mJcm(s)-sodium carbonates was performed.

[0078] Thus, about the pattern film concerning each sample by which patterning was carried out, the measurement of resolution by the existence of generating of peeling and microscope observation after development and the cross-section configuration in a Rhine-like part were evaluated. Resolution asks for what width of face of a detailed pattern is obtained in Rhine/tooth space. These results are shown in Table 2. In addition, the content rate (% of the weight) of the internal hardening mold photopolymerization initiator and hard facing mold photopolymerization initiator in 100 % of the weight of photopolymerization initiators mentioned above is also further shown in Table 2.

[0079]

[Table 2]

	内部硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	表面硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	解像度 (μ m)	断面形状	剥がれ
実施例 1	10	90	35	矩形	なし
実施例 2	20	80	30	矩形	なし
実施例 3	25	75	30	矩形	なし
実施例 4	30	70	25	矩形	なし
実施例 5	50	50	20	矩形	なし
実施例 6	65	35	20	矩形	なし
実施例 7	80	20	25	矩形	なし
実施例 8	85	15	30	矩形	なし
実施例 9	90	10	35	台形	なし
比較例 1	0	100	50	逆台形	一部あり
比較例 2	0	100	45	逆台形	一部あり
比較例 3	0	100	80	逆台形	一部あり
比較例 4	0	100	50	逆台形	一部あり
比較例 5	0	100	60	逆台形	一部あり
比較例 6	100	0	—	形成不可	すべて

[0080] Since the pattern film which has a detailed pattern is obtained from Table 2 in the condition that according to the examples 1-9 resolution is excellent and there is no peeling after development and it uses as a photopolymerization initiator combining the internal hardening mold photopolymerization initiator and the hard facing mold photopolymerization initiator, in a photosensitive paste, it turns out that sufficient hardening condition is attained.

[0081] Especially, in the examples 3, 5, and 6, as shown in Table 1, the content rate of the content rate of conductive powder or conductive powder, and insulating powder is as high as 85 % of the weight, and it should note that sufficient hardening condition is attained [in / the mean particle diameter of conductive powder is as small as 0.6 micrometers, and / any] in the examples 4-7 as mentioned above in spite of it although the light transmission nature to the inside of the paste film becomes low.

[0082] In addition, in the photopolymerization initiator used, although it is desirable like examples 1-9 to be chosen as 10 - 90% of the weight of within the limits as for the rate of an internal hardening mold photopolymerization initiator, it is more preferably chosen as 20 - 85% of the weight of within the limits like examples 2-8. By choosing the rate of an internal hardening mold photopolymerization initiator as 20 - 85% of the weight of within the limits, the resolution of 30 micrometers or less and a rectangular cross-section configuration can be certainly acquired like the examples 2-8 of Table 2.

[0083] Since only the hard facing mold photopolymerization initiator was used as a photopolymerization initiator in the examples 1-5 of a comparison to these, in the photosensitive paste, sufficient hardening condition was not able to be attained, therefore resolution could be inferior, and it was not able to generate in the pattern part with detailed peeling after development, and a cross-section configuration was not able to become a reverse trapezoid, and the pattern film which has a detailed pattern was not able to be formed.

[0084] Moreover, since only the internal hardening mold photopolymerization

initiator was used as a photopolymerization initiator in the example 6 of a comparison, it was impossible it to have become insufficient hardening a photosensitive paste, and for all paste film to have separated after development, and to have formed the pattern film.

[0085] Next, the electronic parts manufactured using the photosensitive paste concerning this invention are explained.

[0086] Drawing 1 is the perspective view showing the appearance of the chip inductor 1 as an example of the electronic parts mentioned above, and drawing 2 is the perspective view disassembling and showing the body 2 of components of the chip inductor 1 shown in drawing 1 R> 1.

[0087] A chip inductor 1 is equipped with the insulating substrate 3, and the laminating of the insulator film 4, 5, 6, and 7 formed on this insulating substrate 3 using the photosensitive paste for insulators concerning this invention is carried out one by one. moreover, the conductor applied to this invention on each of the insulating substrate 3 and the insulator film 4, 5, and 6 -- the conductor formed using the photosensitive ** paste -- film 8, 9, 10, and 11 is located, respectively.

[0088] these insulation substrate 3, the insulator film 4-7, and a conductor -- with film 8-11, the body 2 of components is constituted and the external terminals 12 and 13 are formed, respectively on each end face in which this body 2 of components carries out phase opposite.

[0089] the conductor mentioned above -- film 8-11 is electrically connected through the Bahia hall connections 14-16 prepared by penetrating each of the insulator film 4-6 so that a predetermined coil pattern may be formed as a whole. in addition, the penetration whose Bahia hall connections 14-16 are only that a dashed line shows each location and give these Bahia hall connections 14-16 in drawing 2 , respectively -- illustration of a conductor is omitted.

[0090] more -- a detail -- a conductor -- the Bahia hall connection 14 by which the film 8 was formed in the insulator film 4 -- minding -- a conductor -- it connects with the film 9 electrically -- having -- the same -- a conductor -- the film 9 the Bahia hall connection 15 prepared in the insulator film 5 -- minding -- a conductor

-- it connects with the film 10 electrically -- having -- a conductor -- the Bahia hall connection 16 by which the film 10 was formed in the insulator film 6 -- minding -- a conductor -- it connects with the film 11 electrically. and the conductor connected so that a coil pattern might be formed in this way -- each edge of film 8-11, i.e., a conductor, -- the film 8 -- on the other hand -- an edge and a conductor -- the film 11 -- on the other hand, the edge is electrically connected to the external terminals 12 and 13, respectively.

[0091] An example of the manufacture approach according to this invention of such a chip inductor 1 is explained below.

[0092] the conductor first applied to this invention for example, on the insulating substrate 3 which consists of an alumina as shown in drawing 2 -- the photosensitive ** paste is applied. In spreading of this photosensitive paste, which approaches, such as screen printing, a spin coat method, and a doctor blade method, may be used.

[0093] subsequently, the conductor which was applied as mentioned above and formed -- after drying the ** paste film, exposure processing is carried out through the photo mask which has a predetermined pattern.

[0094] next, a development -- carrying out -- a conductor -- carrying out baking processing on predetermined conditions into air, after removing the garbage of the ** paste film -- a spiral-like conductor -- the film 8 is formed.

[0095] subsequently, the insulating substrate 3 top -- it is -- a conductor -- the film 8 -- a wrap -- the photosensitive paste for insulators concerning this invention is applied like. the conductor mentioned above in this spreading -- the same approach as the case of spreading of the photosensitive ** paste is applicable.

[0096] Subsequently, after drying the paste film for insulators which was applied as mentioned above and formed, in order to form the hole (illustration is omitted) 50 micrometers for the Bahia hall connection 14 (for example, diameter), exposure processing of this paste film for insulators is carried out through the photo mask which has a predetermined pattern.

[0097] Next, after carrying out a development and removing a garbage, the

insulator film 4 which has a hole for the Bahia hall connection 14 is formed by carrying out baking processing on predetermined conditions into air.

[0098] Subsequently, the hole for the above-mentioned Bahia hall connection 14 is filled up with conductive paste, it dries and the Bahia hall connection 14 is formed in the insulator film 4.

[0099] and the same approach as the case of formation of the conductor layer 8 mentioned above -- a spiral-like conductor -- the film 9 is formed on the insulator film 4.

[0100] then, the approach same with having mentioned above -- following -- the insulator film 5 and a conductor -- the film 10, the insulator film 6, and a conductor -- sequential formation of the film 11 is carried out. And after forming the insulator film 7 for protection, the chip inductor 1 which has an appearance as shown in drawing 1 is completed by forming the external terminals 12 and 13.

[0101] Since the photosensitive paste for insulators which relates to this invention for formation of the insulator film 4-7 is used according to the manufacture approach mentioned above, the detailed hole for the Bahia hall connections 14-16 which should be especially prepared in the insulator film 4-6 can be formed simply and easily with the precision which was excellent about the configuration and the location.

[0102] moreover, a conductor -- the conductor applied to this invention also about film 8-11 -- since it forms using the photosensitive ** paste -- these conductors -- to film 8-11, it can have a high precision and the pattern of detailed and high density can be given simply and easily. the case where the usual screen printing etc. is applied especially -- comparing -- a conductor -- since it is easy to form film 8-11 thickly, it is easy to have excelled the chip inductor 1 in the RF property.

[0103] Moreover, since there is little degradation with time in that viscosity, the photosensitive paste concerning this invention can control generating of the pattern blot resulting from viscous degradation etc. Therefore, if the photosensitive paste which relates to this invention for formation of the insulator film 4-7 is used as mentioned above, the hole for very detailed Bahia hall

connection called especially the diameter of 50 micrometers or less can be formed with high precision the diameter of less than 150 micrometers, for example. Therefore, it can contribute to a miniaturization and densification of electronic parts like a chip inductor 1.

[0104] In addition, this invention is applicable in favor not only of a chip inductor which was mentioned above but electronic parts, such as substrates for RF functional modules, such as electronic parts for RF circuits, such as a chip capacitor and a chip LC filter, VCO (Voltage Controlled Oscillator), and PLL (Phase Locked Loop), and a package substrate for IC loading.

[0105]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the photosensitive paste concerning this invention, since it uses as a photopolymerization initiator combining the internal hardening mold photopolymerization initiator and the hard facing mold photopolymerization initiator, sufficient hardening condition is attained by photopolymerization and the pattern film which has a detailed pattern can be formed easily.

[0106] therefore, the conductor formed using such a photosensitive paste -- according to electronic parts equipped with the film or the insulator film -- a conductor -- since a detailed gestalt can be easily given to the film and the insulator film, while being able to contribute to a miniaturization and densification of such electronic parts -- a conductor -- since it was easy to thicken the film, electronic parts should be excelled in the RF property

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the perspective view showing the appearance of the chip inductor 1 as an example of the electronic parts manufactured using the photosensitive paste concerning this invention.

[Drawing 2] It is the perspective view disassembling and showing the body 2 of components with which the chip inductor 1 shown in drawing 1 is equipped.

[Description of Notations]

1 Chip Inductor

4-7 Insulator film

8-11 a conductor -- film

14-16 The Bahia hall connection

[Translation done.]

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

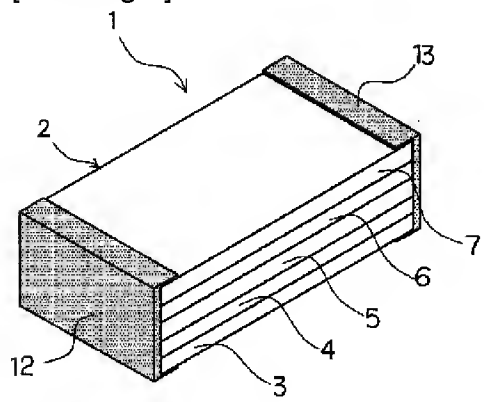
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

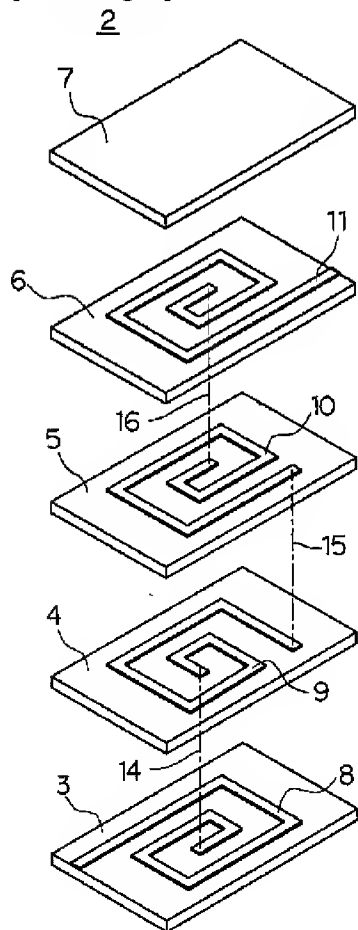
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-92118
(P2001-92118A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 6
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	4 E 3 6 1
G 0 3 F 7/027		G 0 3 F 7/027	4 J 0 3 8
	7/028		7/028
H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-264767

(22) 出願日 平成11年9月20日(1999.9.20)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 砥綿 修一

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 久保田 正博

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ペーストおよび電子部品

(57) 【要約】

【課題】 無機粉末の含有割合が高く、また無機粉末の粒径が小さく、そのため、内部での光の透過率が低くても、感光性樹脂成分を十分に硬化させることができ、したがって、微細なパターンの形成が容易な感光性ペーストを提供する。

【解決手段】 無機粉末、感光性樹脂成分および光重合開始剤を含む、感光性ペーストにおいて、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とを併用して、光透過性の低い部分においても、十分な硬化を達成できるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機粉末、感光性樹脂成分、および光重合開始剤を含む、感光性ペーストにおいて、前記光重合開始剤が、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とからなることを特徴とする、感光性ペースト。

【請求項2】 前記感光性樹脂成分は、感光性ポリマーまたはオリゴマーおよび感光性モノマーを含む、請求項1に記載の感光性ペースト。

【請求項3】 前記感光性ポリマーまたはオリゴマーは、アクリル系共重合体を含み、前記感光性モノマーは、光ラジカル重合性モノマーを含む、請求項2に記載の感光性ペースト。

【請求項4】 前記光重合開始剤は、感光性ペースト全量に対して、0.1～5重量%含む、請求項1ないし3のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項5】 前記光重合開始剤において、前記内部硬化型光重合開始剤の割合が10～90重量%である、請求項1ないし4のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項6】 前記無機粉末は、導電性粉末を含む、請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項7】 前記導電性粉末は、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Ni、W、AlおよびMoから選ばれる少なくとも1種を含む粉末である、請求項6に記載の感光性ペースト。

【請求項8】 前記無機粉末は、絶縁性粉末を含む、請求項1ないし7のいずれかに記載の感光性ペースト。

【請求項9】 前記絶縁性粉末は、ガラス粉末および／またはセラミック粉末を含む、請求項8に記載の感光性ペースト。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載の感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた機能材料膜を備える、電子部品。

【請求項11】 請求項6または7に記載の感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた導体膜を備える、電子部品。

【請求項12】 請求項8または9に記載の感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた絶縁体膜を備える、電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、感光性ペーストおよびそれを用いて製造される電子部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高周波電子機器の高密度化や高速信号化に伴い、これら電子機器に備える高周波回路を構成するために基板に関連して形成される配線導体は、微細かつ

厚膜であることが求められている。

【0003】従来、基板上に配線を与える厚膜導体膜を形成するため、有機バインダに導電性粉末を混合した導電性ペーストを作製し、これをスクリーン印刷によって基板上に所望のパターンで付与し、その後、焼成を行ない、それによって、有機バインダを除去するとともに、導電成分を焼結させることが行なわれていた。

【0004】しかし、スクリーン印刷法では、パターン版精度が比較的悪く、たとえば幅100 μ m以下の微細なパターンを形成することが困難であった。

【0005】そこで、スクリーン印刷では得ることが困難であった微細パターンを得る方法として、たとえば、特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報および特開昭59-143149号公報に記載されているように、感光性樹脂組成物に導電性粉末を混合した感光性ペーストを用い、これにフォトリソグラフィ技術を適用して、微細なパターンの導体膜を基板上に形成する方法が提案されている。

【0006】このような感光性ペーストにおいてペースト成分を構成する感光性樹脂組成物としては、従来から公知の光重合性または光変性化合物を用いることができ、たとえば、(1)不飽和基などの反応性官能基を有するモノマーまたはオリゴマーと芳香族カルボニル化合物などの光重合開始剤との混合物、(2)芳香族ビスアジドとホルムアルデヒドとの縮合体などのいわゆるジアゾ樹脂、(3)エポキシ化合物などの付加重合性化合物とジアリルヨウドニウム塩などの光酸発生剤との混合物、(4)ナフトキノンジアジド系化合物、などを用いることができる。このうち、特に好ましいのは、(1)不飽和基などの反応性官能基を有するモノマーと芳香族カルボニル化合物などの光ラジカル発生剤との混合物である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述の感光性ペーストにおいて、感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含むが、この光重合開始剤としては、表面硬化型光重合開始剤が用いられている。内部硬化型光重合開始剤を用いると、ペースト膜表面に存在する酸素のために、ラジカルの活性が低下し、モノマーの重合が進行しにくくなるが、表面硬化型光重合開始剤では、このような酸素阻害を受けにくいのである。

【0008】しかしながら、上述の方法によって、高い電気伝導性を有する導体膜を得るためには、焼成時の体積収縮に伴う断線や亀裂発生などの欠陥を防ぐ必要があり、したがって、感光性ペースト中に混合される導電性粉末の含有割合を高くしなければならない。

【0009】ところが、導電性粉末の含有割合が高くなると、感光性ペースト膜の内部での光の透過率が低くなり、表面硬化型光重合開始剤を光重合開始剤として添加されている感光性ペーストの硬化が不十分になりやす

く、そのため、パターン形成が困難になるという問題がある。

【0010】また、微細なパターンを得るためには、感光性ペースト中に含まれる導電性粉末の粒径を小さくする必要があるが、このように導電性粉末の粒径が小さくなった場合にも、ペースト膜の内部での光の透過率が低くなり、上述した場合と同様、感光性ペーストの硬化が不十分になりやすく、そのため、パターン形成が困難になるという問題がある。

【0011】以上の説明では、無機粉末として導電性粉末を含む感光性ペーストについての課題を述べたが、無機粉末として絶縁性粉末を含む感光性ペーストについても、同様の課題に遭遇する。

【0012】そこで、この発明の目的は、無機粉末の含有割合が高く、および／または無機粉末の粒径が小さく、そのため、内部での光の透過率が低くても、感光性樹脂成分を十分に硬化させることができ、したがって、微細なパターン形成が容易な感光性ペーストを提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本件発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、感光性ペースト中の光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とを組み合わせることで、光透過性の低い部分においても、十分な硬化を達成できることを見出し、この発明をなすに至ったものである。

【0014】すなわち、この発明は、まず、無機粉末、感光性樹脂成分および光重合開始剤を含む、感光性ペーストに向けられるものであって、上記課題を解決するため、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とを併用することを特徴としている。

【0015】内部硬化型光重合開始剤とは、活性エネルギー線の照射により開裂し、その結果、開裂前には備えていた、紫外域あるいは可視領域における長波長域を吸収し得る能力が消失し、これによる吸収が短波長化し、そのため、開裂に必要な活性エネルギー線が、開裂前にはモノマー表面に近い領域で吸収されていたものが、開裂により吸収されずにモノマー内部にまで透過できるようになり、この結果、モノマー内部に存在する開始剤が開裂しやすくなり、モノマー内部の硬化を生じさせやすい、光重合開始剤のことを言う。一般に、このように開裂前後で吸収に差が生じること、ブリーチング効果を示すと呼ばれている。

【0016】他方、表面硬化型光重合開始剤とは、開裂前後の吸収域にあまり差がないため、活性エネルギー線が、モノマー表面に近い領域で吸収され、モノマー内部にまで到達しにくく、モノマー表面の硬化を生じさせやすい、光重合開始剤のことを言う。

【0017】このように、この発明に係る感光性ペーストによれば、内部硬化型光重合開始剤の特性を利用し、ペースト内部への光透過性を高めることができるので、これと表面硬化型光重合開始剤とを組み合わせることにより、光透過性の低いペースト内部での感光性樹脂成分を容易に硬化させることができる。

【0018】なお、前述したように、内部硬化型光重合開始剤は表面において酸素阻害を受けるので、内部硬化型光重合開始剤のみを用いると、ペースト表面では硬化しない。この発明のように、内部硬化型光重合開始剤を表面硬化型光重合開始剤と併用することによって、ペースト表面および内部ともに硬化させることができることになる。

【0019】この発明に係る感光性ペーストにおいて、感光性樹脂成分は、より具体的な実施態様では、感光性ポリマーまたはオリゴマーおよび感光性モノマーを含む。また、より特定のには、上述の感光性ポリマーまたはオリゴマーは、アクリル系共重合体を含み、感光性モノマーは、光ラジカル重合性モノマーを含む。

【0020】また、この発明に係る感光性ペーストにおいて、光重合開始剤は、感光性ペースト全量に対して、0.1～5重量%含むことが好ましい。

【0021】また、光重合開始剤において、内部硬化型光重合開始剤の割合が10～90重量%であることが好ましい。

【0022】また、この発明に係る感光性ペーストにおいて、その用途に応じて、無機粉末は、たとえば、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Ni、W、AlおよびMoから選ばれる少なくとも1種を含む粉末のような導電性粉末を含んでいても、たとえば、ガラス粉末および／またはセラミック粉末のような絶縁性粉末を含んでいてもよい。さらに、無機粉末として、導電性粉末と絶縁性粉末との双方を含んでいてもよい。

【0023】この発明は、また、上述のような感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた機能材料膜を備える、電子部品にも向けられる。

【0024】このような電子部品において、上述の機能材料膜は、導電性粉末を含む導体用感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた導体膜であっても、絶縁性粉末を含む絶縁体用感光性ペーストによって形成されたペースト膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングされた絶縁体膜であってもよい。

【0025】

【発明の実施の形態】この発明に係る感光性ペーストは、たとえば、フォトリソグラフィ技術を用いて、基板上に微細なパターンを有する膜を形成するために有利に用いられる。より具体的には、感光性ペーストは、スクリーン印刷、スピンコートまたはドクターブレードなど

の公知の膜形成方法によって基板上にペースト膜を形成するように付与され、乾燥される。次いで、所望のパターンを有するマスクを通して、このペースト膜を露光した後、たとえば炭酸ナトリウム水溶液によって現像すれば、所望のパターンを有するパターン膜が形成される。このパターン膜は、必要に応じて焼成処理される。

【0026】この発明に係る感光性ペーストは、無機粉末と、感光性樹脂成分と、内部硬化型光重合開始剤および表面硬化型光重合開始剤からなる光重合開始剤を含む。上述の感光性樹脂成分と光重合開始剤とからなる感光性樹脂組成物としては、前述した従来から公知の光重合性または光変性化合物を用いることができるが、感光性樹脂成分は、好ましくは、感光性ポリマーまたはオリゴマーおよび感光性モノマーをもって構成される。

【0027】感光性ポリマーまたはオリゴマーとして、特に好適に用いられるのは、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含むものであって、このアクリル系共重合体は、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物とを共重合させることにより製造することができる。

【0028】不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、およびこれらの無水物などが挙げられる。一方、エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、フマル酸モノエチルなどのフマル酸エステルなどが挙げられる。また、これらの化合物を共重合させて得られた共重合体に酸化処理を施すなどして、不飽和結合を導入してもよい。

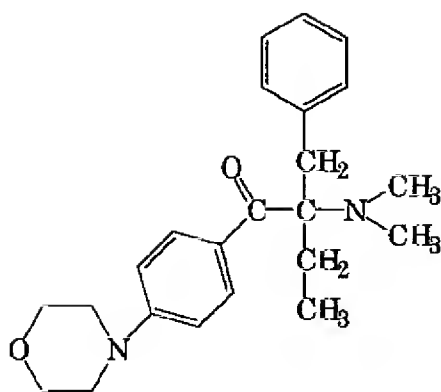
【0029】また、感光性モノマーとして、好適に用いられるのは、不飽和基などの反応性官能基を有する光ラジカル重合性モノマーを含むものであって、たとえば、ヘキサジオールトリアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、1, 3-ブタンジオールジア

クリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸ジアクリレート、エトキシ化パラクミルフェノールアクリレート、エチルヘキシルカルビトールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、イソボルニルアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0030】また、この発明において好適に用いることのできる代表的な内部硬化型光重合開始剤としては、次の構造式(1)で示される2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1が挙げられる。

【0031】

【化1】



..... (1)

【0032】他に好適な内部硬化型光重合開始剤を具体的に示すと、たとえば、次のような化合物を挙げることができる。

(1) ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、
(2) ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、(3) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、および
(4) ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド。

【0033】他方、一般に、表面硬化型光重合開始剤は、大別して、自己開裂型と水素引き抜き型とに分類することができる。

【0034】水素引き抜き型として、たとえばベンゾフェノン、2, 4-ジメチルチオキサントンなどを使用した場合、通常、光増感剤と併用される。この光増感剤と

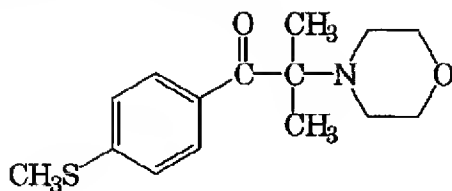
して、アミン化合物が一般に使用され、具体的には、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどが挙げられる。

【0035】しかし、これらアミン化合物を用いた場合、重合体の初期着色が大きくなるため、どちらかと言えば、自己開裂型の光重合開始剤を用いることが好ましい。自己開裂型の光重合開始剤としては、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ジカルボニル系光重合開始剤などがあり、これらは、硬化体の無色透明性の点でより好適である。

【0036】上述のように、好適に用いられる表面硬化型光重合開始剤としては、次の構造式(2)で示される2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが挙げられる。

【0037】

【化2】



..... (2)

【0038】その他、この発明において好適に使用できる表面硬化型光重合開始剤を具体的に例示すると、次のとおりである。

アセトフェノン系光重合開始剤：

(1) 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、(2) 1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、(3) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、(4) 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン。

α -ジカルボニル系光重合開始剤：

(1) 1, 2-ジフェニルエタンジオン、(2) メチルフェニルグリオキシレート。

【0039】なお、これらの表面硬化型重合開始剤は、

単独で、または2種以上を同時に用いることができる。

【0040】上述したような内部硬化型および表面硬化型の双方を含めた光重合開始剤の添加量としては、感光性ペースト全量に対して、0.1~5重量%とすることが好ましく、より好ましくは、0.2~3重量%である。0.1重量%未満であると、光による硬化が不十分となりやすく、また、5重量%を超えると、硬化性が大きくなりすぎ、微細なパターンを得ることが困難になるからである。

【0041】また、光重合開始剤における、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤との割合については、前者が10~90重量%であることが好ましく、より好ましくは、20~85重量%である。10重量%未満であると、硬化が不十分なためにパターン膜の断面

形状が逆台形になりやすく、また、90重量%を超えると、表面硬化が不十分なためにパターン形成が困難になるからである。

【0042】無機粉末としては、感光性ペーストの用途に応じて、導電性粉末が用いられても、絶縁性粉末が用いられても、これら双方が用いられてもよい。

【0043】導電性粉末としては、たとえば、Ag粉末、Au粉末、Pt粉末、Pd粉末、Cu粉末、Ni粉末、W粉末、Al粉末、Mo粉末などの1種または2種以上を使用できる。また、合金化された粉末を用いてもよい。

【0044】また、導電性粉末は、球状、板状、塊状、棒状など、いずれの形状を有していてもよいが、凝集がなく分散性が良好であることが好ましく、その平均粒径は、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ とされるのが好ましく、より好ましくは、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。導電性粉末の平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると、粒子の凝集力が大きく、分散性の良好な導体用感光性ペーストが得られにくく、一方、導電性粉末の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、微細な配線パターンを得ることが困難であるからである。

【0045】また、感光性ペーストにおいて、導電性粉末の含有割合は、60～90重量%が好ましく、より好ましくは、65～85重量%である。導電性粉末の含有割合が60重量%未満であると、焼成時の収縮による断線や亀裂が生じやすく、適正がパターンを得ることが困難であり、一方、導電性粉末の含有割合が90重量%を超えると、感光性樹脂成分量が不足し、十分な硬化が得られにくからである。

【0046】また、この発明に係る感光性ペーストにおいて、無機粉末として、絶縁性粉末が用いられる場合、絶縁性粉末として、ガラス粉末および／またはセラミック粉末を有利に用いることができる。ガラス粉末としては、ほう珪酸系ガラス粉末等の公知のガラス粉末を使用でき、セラミック粉末としては結晶化ガラス、ガラス複合系、非ガラス系の公知のセラミック粉末を用いることができる。

【0047】より具体的には、ガラス粉末としては、 $\text{SiO}_2 - \text{PbO}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系などのガラス粉末を用いることができる。

【0048】また、セラミック粉末としては、たとえばAl、Ag、Cu、Ni、Ti、Ba、Pb、Zr、Mn、Cr、Sr、Fe、Y、Nb、La、Si、ZnおよびRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物、硼化物、窒化物、珪化物などを用いることができる。

【0049】これらの絶縁性粉末は、前述した導電性粉末の場合と同様、球状、板状、塊状、棒状など、いずれの形状を有していてもよいが、凝集がなく、分散性が良好であることが好ましく、そのため、平均粒径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とされるのが好ましい。

【0050】また、感光性ペーストが、前述したようなガラス粉末を含み、絶縁体を形成するためのペーストとして用いられる場合、このガラス粉末の含有割合は、40～80重量%が好ましい。ガラス粉末の含有割合が40重量%未満であると、焼成後の絶縁体膜の絶縁性の低下を引き起こし不良となりやすく、一方、80重量%を超えると、ガラス粉末による光の散乱により微細なパターンが得られにくからである。

【0051】また、感光性ペーストが、前述したような導電性粉末を含み、導体を形成するためのペーストとして用いられるものであって、このような導体用感光性ペーストにさらに絶縁性粉末が添加される場合、このような絶縁性粉末の含有割合は、 $0.1 \sim 10$ 重量%が好ましい。絶縁性粉末の含有割合が 0.1 重量%未満であると、基板との接合性が低く、良好なパターンを得ることが困難であり、一方、 10 重量%を超えると、焼成後のパターン膜の導電性の低下や半田付け性の低下を招くからである。

【0052】この発明に係る感光性ペーストには、必要に応じて、さらに、重合禁止剤などの保存安定剤、酸化防止剤、染料、顔料、消泡剤、界面活性剤なども、適宜、添加することができる。

【0053】以下に、この発明に係る感光性ペーストを、実施例に基づいて、より具体的に説明する。

【0054】この発明の範囲内にある実施例1～9およびこの発明の範囲から外れる比較例1～6としての各感光性ペーストを作製した。

【0055】より詳細には、実施例に係る各感光性ペーストは、無機粉末とアクリル系共重合体と光ラジカル重合性モノマーとを含むとともに、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤および表面硬化型光重合開始剤の双方を含み、また、比較例に係る各感光性ペーストは、無機粉末とアクリル系共重合体と光ラジカル重合性モノマーとを含むとともに、光重合開始剤として、表面硬化型光重合開始剤および内部硬化型光重合開始剤のいずれか一方のみを含むものである。

【0056】また、より具体的には、これら実施例および比較例において、無機粉末としては、所定の平均粒径をそれぞれ有する、Ag粉末、AgPt粉末、 $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末および Al_2O_3 （アルミナ）粉末をそれぞれ適宜用いた。

【0057】また、実施例および比較例の各々において、感光性樹脂成分を構成するアクリル系共重合体としては、メタクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体を用い、同じく光ラジカル重合性モノマーとしては、トリメ

チロールプロパントリアクリレートを用いた。

【0058】また、実施例の各々において、内部硬化型光重合開始剤としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1を用いた。また、比較例において、光重合開始剤として内部硬化型光重合開始剤を含むものは、この2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1を用いた。

【0059】また、実施例の各々において、表面硬化型光重合開始剤としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、および2,4-ジエチルチオキサントンをそれぞれ用いた。また、比較例において、光重合開始剤として

表面硬化型光重合開始剤を含むものは、これら2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、および2,4-ジエチルチオキサントンをそれぞれ用いた。

【0060】そして、これら無機粉末、アクリル系共重合体、光ラジカル重合性モノマー、内部硬化型重合開始剤、および表面硬化型重合開始剤を、有機溶剤としてのエチルカルビトールアセテートとともに、以下のような各組成比率で十分に混合した後、3本ロールによって混練することによって、実施例1~9および比較例1~5による各感光性ペーストを作製した。

【0061】

【実施例1】

・Ag粉末(平均粒径: 3.0 μ m)	75重量%
・メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体	4.5重量%
・トリメチロールプロパントリアクリレート	5.2重量%
・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	0.14重量%
・2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン	1.0重量%
・2,4-ジエチルチオキサントン	0.26重量%
・エチルカルビトールアセテート	13.9重量%

【0062】

【実施例2】

・AgPt粉末(平均粒径: 3.0 μ m)	65重量%
・メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体	6.3重量%
・トリメチロールプロパントリアクリレート	7.2重量%
・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	0.41重量%
・2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン	1.3重量%
・2,4-ジエチルチオキサントン	0.33重量%
・エチルカルビトールアセテート	19.46重量%

【0063】

【実施例3】

・Ag粉末(平均粒径: 3.0 μ m)	85重量%
・メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体	2.7重量%
・トリメチロールプロパントリアクリレート	3.2重量%
・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	0.19重量%
・2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン	0.46重量%
・2,4-ジエチルチオキサントン	0.11重量%
・エチルカルビトールアセテート	8.34重量%

【0064】

【実施例4】

・Ag粉末(平均粒径: 0.6 μ m)	65重量%
・メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体	6.3重量%
・トリメチロールプロパントリアクリレート	7.2重量%
・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	0.61重量%
・2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン	1.14重量%

- ・ 2, 4-ジエチルチオキサントン 0.29重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 19.46重量%

【0065】

【実施例5】

- ・ Ag粉末 (平均粒径: $0.6\mu\text{m}$) 85重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 2.7重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 3.2重量%
- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 0.38重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン 0.3重量%
- ・ 2, 4-ジエチルチオキサントン 0.08重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 8.34重量%

【0066】

【実施例6】

- ・ Ag粉末 (平均粒径: $0.6\mu\text{m}$) 80重量%
- ・ SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末 (平均粒径: $3.0\mu\text{m}$) 5.0重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 2.7重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 3.2重量%
- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 0.49重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン 0.2重量%
- ・ 2, 4-ジエチルチオキサントン 0.07重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 8.34重量%

【0067】

【実施例7】

- ・ Ag粉末 (平均粒径: $0.6\mu\text{m}$) 74重量%
- ・ Al_2O_3 粉末 (平均粒径: $3.0\mu\text{m}$) 1.0重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 4.5重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 5.2重量%
- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 1.12重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン 0.22重量%
- ・ 2, 4-ジエチルチオキサントン 0.06重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 13.9重量%

【0068】

【実施例8】

- ・ SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末 (平均粒径: $3.0\mu\text{m}$) 6.5重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 6.3重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 7.2重量%
- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 1.73重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン 0.25重量%
- ・ 2, 4-ジエチルチオキサントン 0.06重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 19.46重量%

【0069】

【実施例9】

- ・ Al_2O_3 粉末 (平均粒径: $3.0\mu\text{m}$) 6.5重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 6.3重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 7.2重量%

- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブ
タノン-1 1.84重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 0.16重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.04重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 19.46重量%

【0070】

【比較例1】

- ・ Ag粉末(平均粒径: 3.0 μm) 75重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 4.5重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 5.2重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 1.1重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.3重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 13.9重量%

【0071】

【比較例2】

- ・ AgPt粉末(平均粒径: 0.6 μm) 65重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 6.3重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 7.2重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 1.6重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.44重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 19.46重量%

【0072】

【比較例3】

- ・ Ag粉末(平均粒径: 0.6 μm) 85重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 2.7重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 3.2重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 0.6重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.16重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 8.34重量%

【0073】

【比較例4】

- ・ Ag粉末(平均粒径: 3.0 μm) 70重量%
- ・ SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末(平均粒径: 3.0 μm)
..... 5.0重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 4.5重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 5.2重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 1.1重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.3重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 13.9重量%

【0074】

【比較例5】

- ・ SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末(平均粒径: 1.0 μm)
..... 65重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 6.3重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 7.2重量%
- ・ 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ
ン-1-オン 1.6重量%
- ・ 2,4-ジエチルチオキサントン 0.44重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 19.46重量%

【0075】

【比較例6】

- ・ Ag粉末 (平均粒径: $3.0\mu\text{m}$) 75重量%
- ・ メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 4.5重量%
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート 5.2重量%
- ・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブ
タノン-1 1.4重量%
- ・ エチルカルビトールアセテート 13.9重量%

以上の実施例1～9および比較例1～6の各々に含まれ
る、導電性粉末および/または絶縁性粉末の種類および
含有割合、内部硬化型光重合開始剤の含有割合、ならび
に表面硬化型光重合開始剤の含有割合が、一覧できるよ

うに、以下の表1に示されている。

【0076】

【表1】

	導電性粉末		絶縁性粉末		光重合開始剤	
	種類	含有割合 (重量%)	種類	含有割合 (重量%)	内部硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	表面硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)
実施例 1	Ag	75	なし	0	0.14	1.26
実施例 2	AgPt	65	なし	0	0.41	1.63
実施例 3	Ag	85	なし	0	0.19	0.57
実施例 4	Ag	65	なし	0	0.61	1.43
実施例 5	Ag	85	なし	0	0.38	0.38
実施例 6	Ag	80	ガラス	5	0.49	0.27
実施例 7	Ag	74	アルミナ	1	1.12	0.28
実施例 8	なし	0	ガラス	65	1.73	0.31
実施例 9	なし	0	アルミナ	65	1.84	0.20
比較例 1	Ag	75	なし	0	0	1.4
比較例 2	AgPt	65	なし	0	0	2.04
比較例 3	Ag	85	なし	0	0	0.76
比較例 4	Ag	70	ガラス	5	0	1.4
比較例 5	なし	0	ガラス	65	0	2.04
比較例 6	Ag	75	なし	0	1.4	0

【0077】次いで、実施例1～9および比較例1～6
の各々に係る感光性ペーストを、アルミナ基板上にスク
リーン印刷によって付与し、次いで、 90°C にて1時間
乾燥して、厚み $20\mu\text{m}$ のペースト膜を形成した。次
に、このペースト膜に、マスクを通して、超高压水銀灯
の光線を 1000mJcm^{-2} 照射することによって、ペ
ースト膜を露光処理した後、炭酸ナトリウム0.5重量
%水溶液による現像を行なった。

【0078】このようにしてパターンニングされた各試料
に係るパターン膜について、現像後の剥がれの発生の有

無、ならびに、顕微鏡観察による、解像度の測定および
ライン状部分での断面形状の評価を行なった。解像度
は、ライン/スペースでどのくらいの幅の微細パターン
が得られているかを求めたものである。これらの結果が
表2に示されている。なお、表2には、さらに、前述し
た光重合開始剤100重量%における、内部硬化型光重
合開始剤と表面硬化型光重合開始剤との含有割合(重量
%)も示されている。

【0079】

【表2】

	内部硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	表面硬化型 光重合開始剤 含有割合(重量%)	解像度 (μm)	断面形状	剥がれ
実施例 1	10	90	35	矩形	なし
実施例 2	20	80	30	矩形	なし
実施例 3	25	75	30	矩形	なし
実施例 4	30	70	25	矩形	なし
実施例 5	50	50	20	矩形	なし
実施例 6	65	35	20	矩形	なし
実施例 7	80	20	25	矩形	なし
実施例 8	85	15	30	矩形	なし
実施例 9	90	10	35	台形	なし
比較例 1	0	100	50	逆台形	一部あり
比較例 2	0	100	45	逆台形	一部あり
比較例 3	0	100	80	逆台形	一部あり
比較例 4	0	100	50	逆台形	一部あり
比較例 5	0	100	60	逆台形	一部あり
比較例 6	100	0	—	形成不可	すべて

【0080】表2から、実施例1～9によれば、解像度が優れ、かつ現像後の剥がれの無い状態で、微細なパターンを有するパターン膜が得られており、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とを組み合わせ用いているので、感光性ペーストにおいて、十分な硬化状態が達成されていることがわかる。

【0081】特に、実施例3、5および6では、表1に示すように、導電性粉末の含有割合または導電性粉末および絶縁性粉末の含有割合が85重量%と高く、また、実施例4～7では、導電性粉末の平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ と小さく、いずれにおいても、ペースト膜中への光透過性が低くなるが、それに関わらず、上述したように、十分な硬化状態が達成されていることに注目すべきである。

【0082】なお、用いられる光重合開始剤において、内部硬化型光重合開始剤の割合は、実施例1～9のように、10～90重量%の範囲内に選ばれるのが好ましいが、より好ましくは、実施例2～8のように、20～85重量%の範囲内に選ばれる。内部硬化型光重合開始剤の割合を20～85重量%の範囲内に選ぶことにより、表2の実施例2～8のように、 $30\mu\text{m}$ 以下の解像度、および矩形の断面形状を確実に得ることができる。

【0083】これらに対して、比較例1～5では、光重合開始剤として、表面硬化型光重合開始剤しか用いていないので、感光性ペーストにおいて、十分な硬化状態が達成されず、したがって、解像度が劣り、現像後の剥がれが微細なパターン部分において発生し、かつ断面形状が逆台形となって、微細なパターンを有するパターン膜を形成することができなかった。

【0084】また、比較例6では、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤しか用いていないので、感光性ペーストが硬化不足となり、現像後において、すべてのペースト膜が剥がれ、パターン膜を形成することが不可能であった。

【0085】次に、この発明に係る感光性ペーストを用いて製造される電子部品について説明する。

【0086】図1は、上述した電子部品の一例としてのチップコイル1の外観を示す斜視図であり、図2は、図1に示したチップコイル1の部品本体2を分解して示す斜視図である。

【0087】チップコイル1は、絶縁性基板3を備え、この絶縁性基板3上には、この発明に係る絶縁体用感光性ペーストを用いて形成される絶縁体膜4、5、6および7が順次積層されている。また、絶縁性基板3ならびに絶縁体膜4、5および6の各々上には、この発明に係る導体用感光性ペーストを用いて形成される導体膜8、9、10および11がそれぞれ位置されている。

【0088】これら絶縁性基板3、絶縁体膜4～7および導体膜8～11によって、部品本体2が構成され、この部品本体2の相対向する各端面上には、外部端子12および13がそれぞれ設けられている。

【0089】前述した導体膜8～11は、全体として所定のコイルパターンを形成するように、絶縁体膜4～6の各々を貫通して設けられたバイアホール接続部14～16を介して、電氣的に接続される。なお、バイアホール接続部14～16は、図2において、各位置を1点鎖線で示すのみで、これらバイアホール接続部14～16をそれぞれ与える貫通導体の図示は省略されている。

【0090】より詳細には、導体膜8は、絶縁体膜4に

設けられたバイアホール接続部14を介して、導体膜9と電氣的に接続され、同様に、導体膜9は、絶縁体膜5に設けられたバイアホール接続部15を介して、導体膜10と電氣的に接続され、導体膜10は、絶縁体膜6に設けられたバイアホール接続部16を介して、導体膜11に電氣的に接続されている。そして、このようにコイルパターンを形成するように接続された導体膜8～11の各端部、すなわち、導体膜8の一方端部および導体膜11の一方端部は、それぞれ、外部端子12および13に電氣的に接続されている。

【0091】このようなチップコイル1の、この発明に従った製造方法の一例について以下に説明する。

【0092】図2に示すように、まず、たとえばアルミナからなる絶縁性基板3上に、この発明に係る導体用感光性ペーストを塗布する。この感光性ペーストの塗布にあたっては、スクリーン印刷法、スピンコート法、ドクターブレード法など、いずれの方法を用いてもよい。

【0093】次いで、上述のように塗布されて形成された導体用ペースト膜を乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して露光処理する。

【0094】次に、現像処理を実施して、導体用ペースト膜の不要部分を除去した後、たとえば、空气中において所定条件で焼成処理することによって、スパイラル状の導体膜8を形成する。

【0095】次いで、絶縁性基板3上であって、導体膜8を覆うように、この発明に係る絶縁体用感光性ペーストを塗布する。この塗布には、前述した導体用感光性ペーストの塗布の場合と同様の方法を適用することができる。

【0096】次いで、上述のように塗布されて形成された絶縁体用ペースト膜を乾燥した後、バイアホール接続部14のためのたとえば直径50 μ mの孔(図示を省略)を形成するため、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、この絶縁体用ペースト膜を露光処理する。

【0097】次に、現像処理を実施して、不要部分を除去した後、たとえば、空气中において所定条件で焼成処理することによって、バイアホール接続部14のための孔を有する絶縁体膜4を形成する。

【0098】次いで、上述のバイアホール接続部14のための孔に、導体ペーストを充填し、乾燥して、絶縁体膜4に、バイアホール接続部14を形成する。

【0099】そして、前述した導体層8の形成の場合と同様の方法によって、スパイラル状の導体膜9を絶縁体膜4上に形成する。

【0100】その後、前述したのと同様の方法に従って、絶縁体膜5、導体膜10、絶縁体膜6、および導体膜11を順次形成する。そして、保護用の絶縁体膜7を形成した後、外部端子12および13を設けることによって、図1に示すような外観を有するチップコイル1が

完成される。

【0101】上述した製造方法によれば、絶縁体膜4～7の形成のために、この発明に係る絶縁体用感光性ペーストを用いているので、特に、絶縁体膜4～6に設けられるべきバイアホール接続部14～16のための微細な孔を、形状および位置に関して優れた精度をもって簡単かつ容易に形成することができる。

【0102】また、導体膜8～11についても、この発明に係る導体用感光性ペーストを用いて形成しているので、これら導体膜8～11に対して、微細かつ高密度のパターンを、高い精度をもって簡単かつ容易に与えることができる。特に、通常のスクリーン印刷法等を適用する場合に比べて、導体膜8～11を厚く形成することが容易であるので、チップコイル1を高周波特性に優れたものとするのが容易である。

【0103】また、この発明に係る感光性ペーストは、その粘性において経時的な劣化が少ないので、粘性劣化に起因するパターンにじみ等の発生を抑制することができる。したがって、前述したように、絶縁体膜4～7の形成のために、この発明に係る感光性ペーストを用いると、たとえば、直径150 μ m未満、特に直径50 μ m以下といった極めて微細なバイアホール接続のための孔を高精度に形成することができる。したがって、チップコイル1のような電子部品の小型化や高密度化に寄与することができる。

【0104】なお、この発明は、上述したようなチップコイルに限らず、チップコンデンサ、チップLCフィルタ等の高周波回路用電子部品、VCO(Voltage Controlled Oscillator)やPLL(Phase Locked Loop)等の高周波機能モジュール用基板、IC搭載用パッケージ基板、等の電子部品にも有利に適用することができる。

【0105】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る感光性ペーストによれば、光重合開始剤として、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤とを組み合わせ用いているので、光重合によって十分な硬化状態が達成され、微細なパターンを有するパターン膜を容易に形成することができる。

【0106】したがって、このような感光性ペーストを用いて形成された導体膜や絶縁体膜を備える電子部品によれば、導体膜や絶縁体膜に微細な形態を容易に与えることができるので、このような電子部品の小型化や高密度化に寄与できるとともに、導体膜を厚くすることが容易であるので、電子部品を高周波特性に優れたものとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る感光性ペーストを用いて製造される電子部品の一例としてのチップコイル1の外観を示す斜視図である。

【図2】図1に示したチップコイル1に備える部品本体2を分解して示す斜視図である。

【符号の説明】

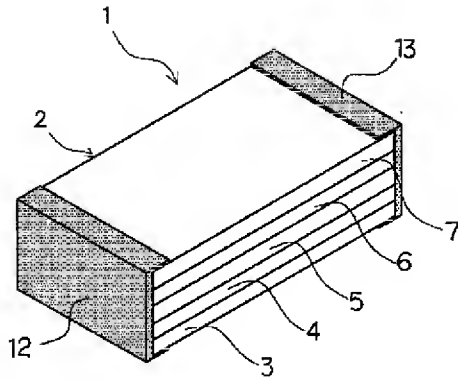
1 チップコイル

4～7 絶縁体膜

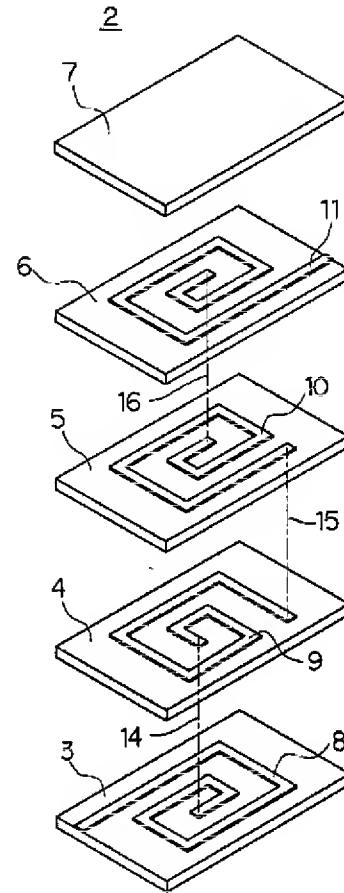
8～11 導体膜

14～16 バイアホール接続部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊波 通明
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA19 AB15 AB17
AD01 BC43 BC53 CA00 CA02
CA03 CA27 CA35 CC08 CC09
4E351 BB01 BB24 BB31 CC11 CC22
DD04 DD05 DD06 DD17 DD19
DD20 DD52 EE01 EE11 EE21
GG01
4J038 FA111 FA221 HA066 HA486
KA04 KA20 NA18 NA20 PA17
PB09